

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 11 JUN 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

BEST AVAILABLE COPY

Aktenzeichen: 103 19 130.5

Anmeldetag: 28. April 2003

Anmelder/Inhaber: Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München/DE

Bezeichnung: Gaschromatograph mit nachgeordnetem Massenspektrometer und Verfahren zur gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse eines Stoffgemischs

IPC: G 01 N 30/72

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Holß

Beschreibung

Gaschromatograph mit nachgeordnetem Massenspektrometer und
Verfahren zur gaschromatographisch-massenspektrometrischen
5 Analyse eines Stoffgemischs

Bei der gaschromatographischen Analyse eines Stoffgemischs
wird dieses zusammen mit einem Trägergas durch eine chromato-
graphische Trenneinrichtung geleitet, in denen die Stoffe des
10 Stoffgemischs aufgrund unterschiedlicher Retentionszeiten ge-
trennt werden und daher nacheinander am Ausgang der Trennein-
richtung erscheinen. Für die Detektion der getrennten Stoffe
stehen unterschiedliche Detektoren, wie z. B. Wärmeleitfähig-
keitsdetektoren oder Flammenionisationsdetektoren, zur Verfü-
15 gung. Die Verwendung eines Massenspektrometers als Detektor
ermöglicht zusätzlich zu der Detektion der chromatographisch
getrennten Stoffe auch noch die Differenzierung von Stoffen
mit gleichen Retentionszeiten aber unterschiedlichen Massen.
Da die massenspektrometrische Analyse von Stoffen im Vakuum
20 erfolgt, ist die Anwesenheit des zusammen mit den getrennten
Stoffen aus dem Gaschromatographen kommenden Trägergases un-
erwünscht. Das Massenspektrometer wird daher über ein steuer-
bares Einlassventil an den Ausgang der Trenneinrichtung ange-
schlossen, welches nur bedarfsweise, das heißt bei Ankunft
der getrennten Stoffe, geöffnet wird, wobei im Übrigen das
Trägergas ausgeschleust wird (DE 1598568). Es ist zwar mög-
lich, in dem ausgeschleusten Trägergas die Ankunft des ge-
trennten Stoffgemischs zu detektieren und in Abhängigkeit da-
von das Einlassventil zu öffnen, jedoch geht dabei ein Teil
30 der getrennten Stoffe, nämlich die anfänglich mit dem Träger-
gas ausgeschleusten Stoffe, für die massenspektrometrische
Analyse verloren. Die Steuerung der Zuführung von getrennten
Stoffen zu dem Massenspektrometer kann daher nur relativ grob
unter Einhaltung von Sicherheitszeiten erfolgen, so dass eine
35 nicht unerhebliche Trägergasmenge in das Massenspektrometer
gelangt und eine dementsprechend hohe Pumpleistung zur Erzeu-
gung des notwendigen Vakuums erforderlich ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die massenspektrometrische Analyse von gaschromatographisch getrennten Stoffen zu optimieren.

5 Gemäß der Erfindung wird die Aufgabe durch einen Gaschromatographen mit einem nachgeordneten Massenspektrometer gelöst, das über ein steuerbares Einlassventil an dem Ausgang einer die Stoffe eines sie durchlaufenden Stoffgemischs trennenden Trenneinrichtung des Gaschromatographen angeschlossen ist,
10 wobei zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung und dem Einlassventil in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender Detektor angeordnet ist und dem Detektor eine Auswerteeinrichtung nachgeordnet ist, die von dem Detektor erzeugte Detektorsignale auswertet und in Abhängigkeit davon
15 das Einlassventil zu Einleitung vorgegebbarer Stoffe in das Massenspektrometer ansteuert.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Verfahren zur gaschromatographisch-massenspektrometrischen Analyse eines
20 Stoffgemischs, welches zur Trennung der in ihm enthaltenen Stoffe mittels eines Trägergases durch eine Trenneinrichtung geleitet wird, an deren Ausgang die dort ankommenden getrennten Stoffe zur quantitativen Bestimmung über ein steuerbares Einlassventil in ein Massenspektrometer eingeleitet werden, wobei die getrennten Stoffe durch eine in-line zwischen dem
Ausgang der Trenneinrichtung und dem Einlassventil angeordneten Detektor detektiert werden und in Abhängigkeit von der Detektion das Einlassventil zur Einleitung vorgegebbarer Stoffe
in das Massenspektrometer angesteuert wird.

30

Die am Ausgang der Trenneinrichtung erscheinenden getrennten Stoffe werden in-line und zerstörungsfrei detektiert, wobei nur diejenigen Stoffe an das Spektrometer weitergeleitet werden, die für eine weitere massenspektrometrische Analyse ausgewählt worden sind. Aufgrund der Geschwindigkeit des Trägergasstromes ist die Laufzeit der Stoffe von dem Detektor zu
35 dem Einlassventil des Massenspektrometers bekannt, so dass

die Stoffe sehr selektiv in das Massenspektrometer überführt werden können und daher die in das Massenspektrometer gelangende Trägergasmenge minimal ist. Dementsprechend gering kann daher die Pumpleistung zur Erzeugung des Vakuums in dem

5 Massenspektrometer sein, so dass sehr kleine Pumpen, z. B. Ionengetterpumpen, zum Einsatz kommen können. Daraus resultieren Vorteile in Bezug auf Kosten, Lebensdauer, Wartungsbedarf und Stromaufnahme. Ferner beschränkt sich der Umfang der Messsignalauswertung in dem Massenspektrometer nur noch auf
10 die ihm selektiv zugeführten Stoffe, so dass seine Elektronik und Software billiger und leistungsfähiger (schneller) ausgestaltet werden kann.

Stoffe, die nicht für die massenspektrometrische Analyse ausgewählt werden, können bei Bedarf dennoch durch den in-line Detektor und die nachgeordnete Auswerteeinrichtung analysiert werden.
15

Für den Detektor kommen nur Detektoren in Frage, die das
20 Stoffgemisch nicht zerstören, also beispielsweise ein geeigneter Wärmeleitfähigkeitsdetektor, optischer Detektor oder mit akustischen Oberflächenwellen arbeitender Detektor. Um die von der Trenneinrichtung erbrachte Trennleistung nicht nachträglich zu beeinträchtigen, ist dabei der von dem Stoffgemisch durchströmte Messpfad des Detektors vorzugsweise in der Weise ausgebildet, dass seine Querschnittsabmessungen zumindest annähernd den Querschnittsabmessungen der Trenneinrichtung entsprechen.

30 Entsprechend einer bevorzugten Ausbildung des erfindungsgemäßen Gaschromatographen-Massenspektrometers besteht der Detektor aus einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit in einer Brückenschaltung angeordneten Heizwiderständen, von denen zwei in den beiden unterschiedlichen Brückenhälften einander
35 diagonal gegenüberliegende Heizwiderstände in dem Messpfad angeordnet sind; die beiden anderen Heizwiderstände liegen

dann in einem beispielsweise von dem Trägergas durchströmten Referenzpfad.

Zur weiteren Erläuterung der Erfindung wird im Folgenden auf
5 die Figuren der Zeichnung Bezug genommen; im Einzelnen zeigen

Figur 1 ein Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Gaschromatographen-Massenspektrometers und

10 Figur 2 ein Ausführungsbeispiel für den Detektor.

Figur 1 zeigt einen Gaschromatographen 1 mit einem nachgeordneten Massenspektrometer 2 zur Analyse eines Stoffgemischs (Probe) 3, das nach Entnahme aus einem technischen Prozess
15 und Aufbereitung einer Dosiereinrichtung 4 zugeführt wird. Die Dosiereinrichtung 4 dient dazu, zu einem vorgegebenen Zeitpunkt eine vorgegebene Dosiermenge der Probe 3 in Form eines kurzen und scharf begrenzten Probenpfropfes 5 in einen Trägergasstrom 6 einzuschleusen und einer Trenneinrichtung 7
20 in Form einer Trennsäule oder Trennsäulenschaltung zuzuführen. Die Trenneinrichtung 7 trennt die in dem Probenpfropf 5 enthaltenen Stoffe entsprechend ihren Retentionszeiten, so dass die Stoffe am Ausgang der Trenneinrichtung 7 nacheinander erscheinen.

Am Ausgang der Trenneinrichtung 7 ist ein Detektor 8 zu Detektion der getrennten Stoffe angeordnet. Der Detektor 8 liefert ein Detektorsignal 9, das für jeden getrennten Stoff einen Peak 10 enthält, dessen Peakfläche zu der Stoffmenge proportional ist. In einer dem Detektor 8 nachgeordneten Auswerteeinrichtung 11 wird die Ankunft ausgewählter Stoffe anhand ihrer Peaks 10 ermittelt und in Abhängigkeit davon und von der Trägergasgeschwindigkeit ein Einlassventil 12 zwischen
30 dem Detektor 8 und dem Massenspektrometer 2 derart gesteuert, dass dieses nur die ausgewählten Stoffe in das Massenspektrometer 2 einleitet und die anderen Stoffe sowie das Trägergas
35 über ein Auslass 13 ausschleust.

Die in das Vakuum 14 des Massenspektrometers 2 gelangenden ausgewählten Stoffe werden in einer Ionenquelle 15 ionisiert, anschließend in einem Massenfilter 16 nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis getrennt und schließlich mittels eines Detektor-Arrays 17 mit nachgeordneter Auswerteeinrichtung 18 nachgewiesen.

Figur 2 zeigt ein Beispiel für den in-line-Detektor 8, der hier als Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgebildet ist. Der Detektor 8 weist drahtförmige Heizwiderstände 20, 21, 22, 23 auf; die in einer Brückenschaltung 24 angeordnet sind, wobei die Brückenschaltung 24 an zwei einander gegenüberliegenden Schaltungspunkten 25 aus einer Detektorschaltung 26 mit einem Strom gespeist wird und die zwischen den beiden anderen gegenüberliegenden Schaltungspunkten 27 auftretende Spannung von der Detektorschaltung 26 zur Erzeugung des Detektorsignals erfasst wird. Die in der Brückenschaltung 24 einander diagonal gegenüberliegenden Heizwiderstände 20 und 21 sind zwischen der Trenneinrichtung 7 und dem Einlassventil 12 in einem Messpfad 28 des Detektors 8 angeordnet, während die beiden übrigen Heizwiderstände 22 und 23 in einem von dem Trägergas 6 durchströmten Referenzpfad 29 angeordnet sind. Der Messpfad 28 ist derart ausgebildet, dass seine inneren Querschnittsabmessungen denen der angeschlossenen Trenneinrichtung 7 entsprechen, so dass das durchströmende getrennte Stoffgemisch nicht gestört wird. Die Heizwiderstände 20, 21, 22, 23 und die Innenwände der Pfade 28, 29 bestehen aus Materialien, die sich gegenüber dem zu analysierenden Stoffgemisch bzw. dem Trägergas 6 inert verhalten, also beispielsweise aus Gold bzw. Siliziumdioxid (Quarz), so dass eine Veränderung des Stoffgemischs aufgrund chemischer Reaktionen ausgeschlossen ist.

Patentansprüche

1. Gaschromatograph (1) mit einem nachgeordneten Massenspektrometer (2), das über ein steuerbares Einlassventil (12) an dem Ausgang einer die Stoffe eines sie durchlaufenden Stoffgemischs trennenden Trenneinrichtung (7) des Gaschromatographen (1) angeschlossen ist, wobei zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und dem Einlassventil (12) in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detektierender Detektor (8) angeordnet ist und dem Detektor eine Auswerteeinrichtung (11) nachgeordnet ist, die von dem Detektor (8) erzeugte Detektorsignale auswertet und in Abhängigkeit davon das Einlassventil (12) zur Einleitung vorgegebbarer Stoffe in das Massenspektrometer (2) ansteuert.

2. Gaschromatograph nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor (8) einen von dem Stoffgemisch durchströmten Messpfad (28) aufweist, dessen Querschnittsabmessungen zumindest annähernd den Querschnittsabmessungen der Trenneinrichtung (7) entsprechen.

3. Gaschromatograph nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Detektor (8) ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor ist.

4. Gaschromatograph nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (8) in einer Brückenschaltung angeordnete Heizwiderstände (20, 21, 22, 23) aufweist, von denen zwei in den beiden unterschiedlichen Brückenhälften einander diagonal gegenüberliegende Heizwiderständen (20, 21) in dem Messpfad (28) angeordnet sind.

5. Verfahren zur gaschromatographischen Analyse eines Stoffgemischs, welches zur Trennung der in ihm enthaltenen Stoffe mittels eines Trägergases (6) durch eine Trenneinrichtung (7) geleitet wird, an deren Ausgang die dort ankommenden getrenn-

ten Stoffe zur quantitativen Bestimmung über ein steuerbares Einlassventil (12) in ein Massenspektrometer (2) eingeleitet werden, wobei die getrennten Stoffe durch einen in-line zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und dem Einlassventil (12) angeordneten Detektor (8) detektiert werden und
5 in Abhängigkeit von der Detektion das Einlassventil (12) zur Einleitung vorgegebbarer Stoffe in das Massenspektrometer (2) angesteuert wird.

Zusammenfassung

Gaschromatograph-Massenspektrometer und Verfahren zur gas-
chromatographischen-massenspektrometrischen Analyse eines
5 Stoffgemischs

Um bei einem Gaschromatographen (1) mit einer Trenneinrich-
tung (7) und einem nachgeordnetem Massenspektrometer (2) die
Analyse von gaschromatographisch getrennten Stoffen zu opti-
10 mieren, ist zwischen dem Ausgang der Trenneinrichtung (7) und
einem steuerbaren Einlassventil (12) des Massenspektrometers
(2) in-line ein die getrennten Stoffe zerstörungsfrei detek-
tierender Detektor (8) angeordnet; eine dem Detektor nachge-
ordnete Auswerteeinrichtung (11) wertet die Detektorsignale
15 aus und steuert in Abhängigkeit davon das Einlassventil (12)
zur Einleitung vorgegebbarer Stoffe in das Massenspektrometer
(2) an.

Figur 1

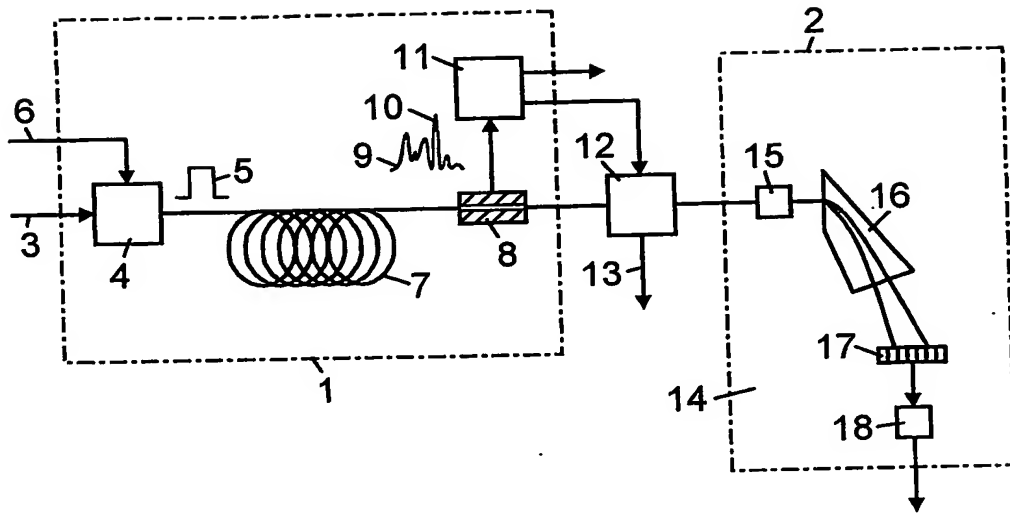


FIG. 1

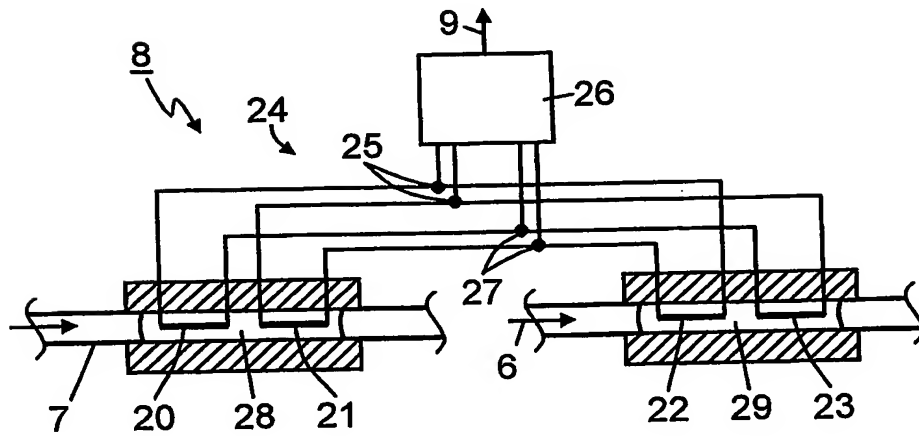


FIG. 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.